

特集「地球外有機物」

有機質星間塵

香内 晃¹

1. 星間塵の一生

有機物は地球上だけでなく、宇宙空間にも大量に存在する。太陽系では、彗星や炭素質コンドライトなどで有機物の存在が確認されている。太陽系外では星間雲や星間空間に有機質あるいは炭素質星間塵が存在する。本稿では有機質星間塵の形成と進化、ならびに有機質星間塵の生命の起源研究上の意義をシミュレーション実験をもとに解説する。

星間雲での有機物の形成は氷星間塵の存在と深

くかかっているのです、はじめに宇宙空間での固体微粒子の形成と進化を概観する(図1)。

質量放出星の周辺星雲では、ガスの冷却に伴い固体微粒子が形成される。最初に約1000Kでケイ酸塩鉱物が凝縮し、さらにガスの冷却が進むと100K前後で氷結晶が鉱物の微粒子上に凝縮する。やがて、この微粒子が星間空間へ広がり、恒星からの強い紫外線のため氷は分解し、鉱物の微粒子だけが残される。

星間空間を漂っていた鉱物微粒子はやがて分子雲(暗黒星雲)へと集まる。分子雲は星間空間に比

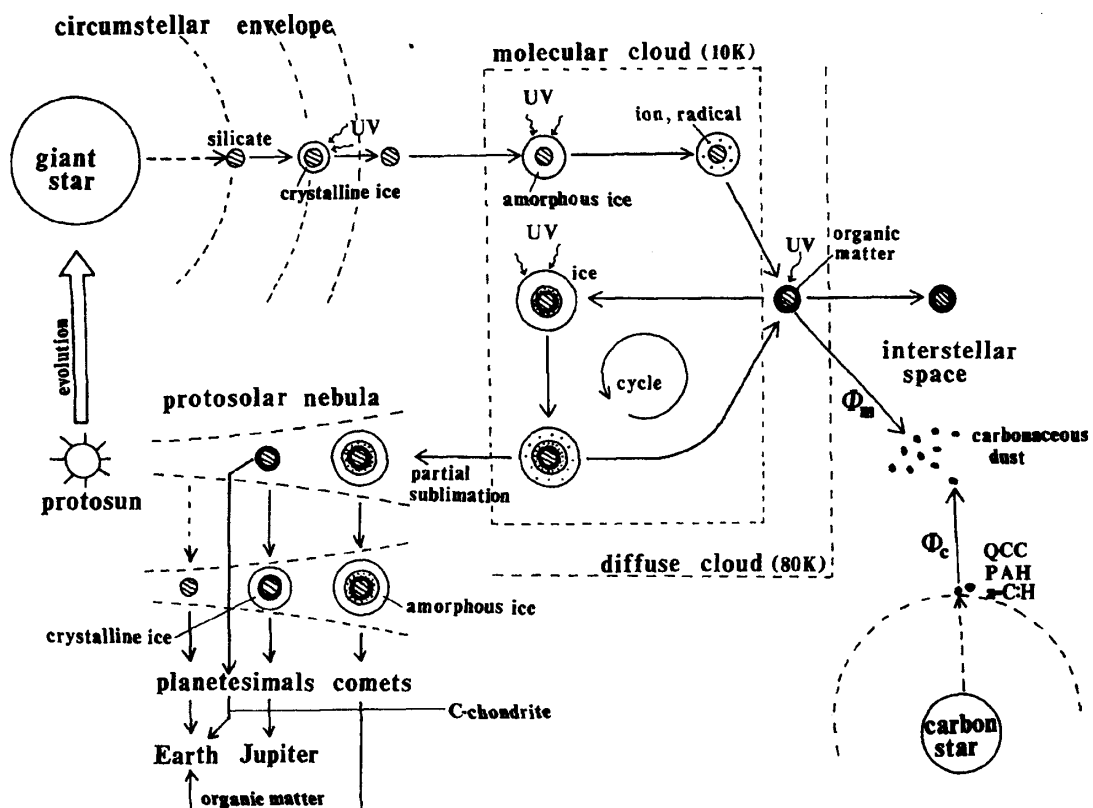


図1. 星間塵の一生

¹北海道大学低温科学研究所

べて密度が大きいため、星からの紫外線が入ってこない。したがって、星間空間では原子であったH, C, O, N,などは H_2 , NH_3 , CO, CH_4 , O_2 などの分子となる。分子雲は温度が10K前後と低いいため、 H_2 とHeを除く大部分の分子はアモルファス氷として凝縮する。さらに、紫外線照射により複雑な光化学反応が進行し、氷の中で有機物が形成される。このような鉱物、有機物、氷からなる微粒子こそが我々の太陽系を作る原料となった物質である。

やがて、原始太陽系星雲が形成され、太陽に近い領域では微粒子はすべて蒸発して宇宙組成のガスとなった。木星や土星付近では、氷だけが蒸発し、有機物は部分的に蒸発したか、あるいはほとんど変化を受けずに生き残ったと考えられる。太陽から十分遠い所では、アモルファス氷中の揮発

性の高い O_2 や N_2 が部分的に蒸発しただけで、分子雲中の有機物はそのまま生き残ったと考えられる。彗星はこのようなアモルファス氷微粒子が集って形成されたので、彗星核内部の有機物は分子雲中の有機物そのものであるといえる。

2. 分子雲での有機物の形成

2.1. アモルファス氷

分子雲でケイ酸塩鉱物上に凝縮したアモルファス氷が光化学反応の出発物質となるので、氷の化学組成は光化学反応を議論する際に重要なデータとなる。分子雲中の氷の化学組成は、原始星周辺星雲の赤外線吸収スペクトルと、実験室で作ったアモルファス氷の赤外線吸収スペクトルを比較することにより、ある程度の推定が可能となる。図2にW33Aと、実験室で作った $H_2O:CO:CH_3OH:NH_3=6:3:3:2$ の氷のスペクトルとの比較を一例としてあげる[1]。このような比較から、原始星周辺星雲中の氷微粒子には、 H_2O 以外にもCO, NH_3 , CH_3OH , CO_2 などが存在することが確認されている。一般に、 H_2O の次に多いのがCOで、 $CO/H_2O=0.01-0.5$ となる。他の分子の量は H_2O の数%以下であろうという程度しかわかっていない。したがって、光化学反応のシミュレーションに際しては、考える広い組成の氷を使って実験をおこなうことになる。

2.2. 光化学反応

分子雲には恒星からの強い紫外線が入ってこないで分子が存在できるわけだが、まったく紫外線が存在しないわけではない。高エネルギーの宇宙線が分子雲中へ入り込んで H_2 分子を励起し、それが基底状態へ戻る時に紫外線が発生する。紫外線の強度は低密度雲に比べて4-5桁小さいが、氷星間塵中で化学反応を起こすには十分である。氷星間塵中でどのような化学反応が起こっているか

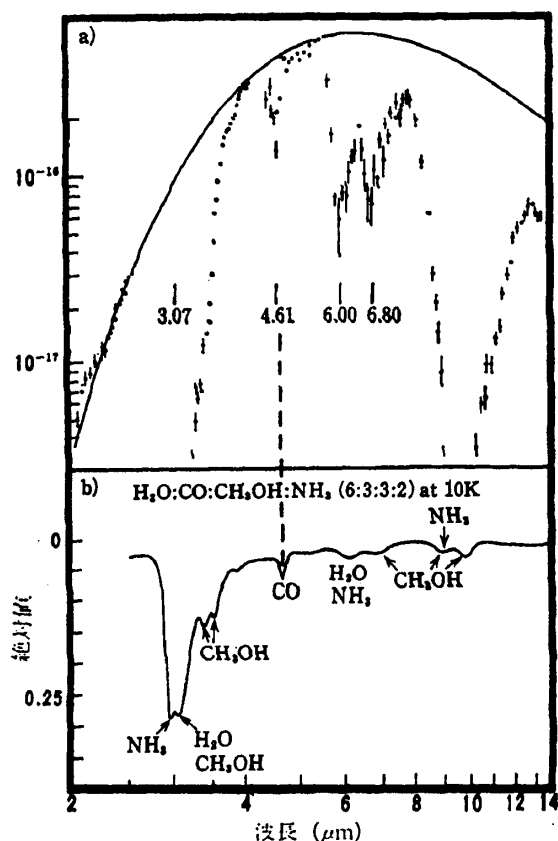


図2. W33A(a)と実験室で作ったアモルファス氷(b)の赤外線スペクトル

を、分子雲の観測から研究することは困難なので、シミュレーション実験が主な研究手段となる。

室内実験と星間雲との最も大きな違いは紫外線の強度、すなわち光化学反応の進む時間である(表1)。実験室での1時間の紫外線照射は分子雲では 10^{6-7} 年に対応し、低密度雲では100年に対応する。

実際の実験は図3に示す装置を使っておこなっている。真空チェンバー中の金属板をヘリウム冷凍機で10Kまで冷却し、 H_2O , CO , NH_3 , CH_4 な

どの混合ガスを真空チェンバー中に導入する。ガスは金属板上に凝縮し、アモルファス氷が形成される。この氷に紫外線を照射し、どのような変化が起こったかを主に赤外線分光光度計で測定する。

図4に $H_2O:CO:CH_4:NH_3=6:2:1:1$ の組成の氷を10Kで凝縮させたもの(a)、およびそれに300時間紫外線を照射した氷(b)の赤外線吸収スペクトルを示す[1]。紫外線照射により CO_2 や HCO などの新しい分子やラジカルが作られているのがわかる。

表1. 室内実験と星間雲の比較

	室内実験	分子雲	低密度雲
氷の組成	H_2O , CO , NH_3 , CH_4	H_2 , He 以外のすべての分子	—
厚さ	$0.1 \sim 1 \mu m$	$0.1 \mu m$	—
温度	$\sim 10K$	$\geq 10K$	$\sim 80K$
圧力	$10^{-8} mbar$	$10^{-13} \sim 10^{-14} mbar$	$10^{-14} \sim 10^{-16} mbar$
紫外線強度 ($\lambda < 200nm$)	10^{14} 個光子/ cm^2s	10^{3-4} 個光子/ cm^2s	10^8 個光子/ cm^2s
タイムスケール	1時間	10^{6-7} 年	10^2 年

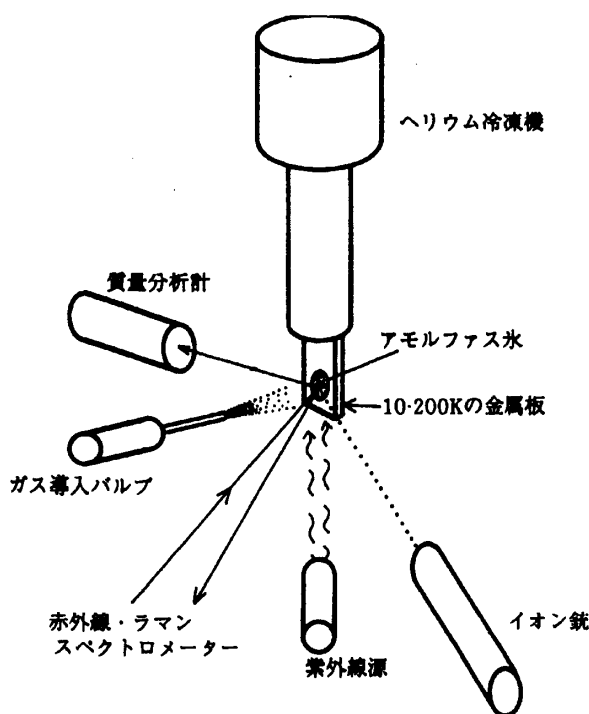


図3. 宇宙空間での氷および有機物の生成を調べる実験装置

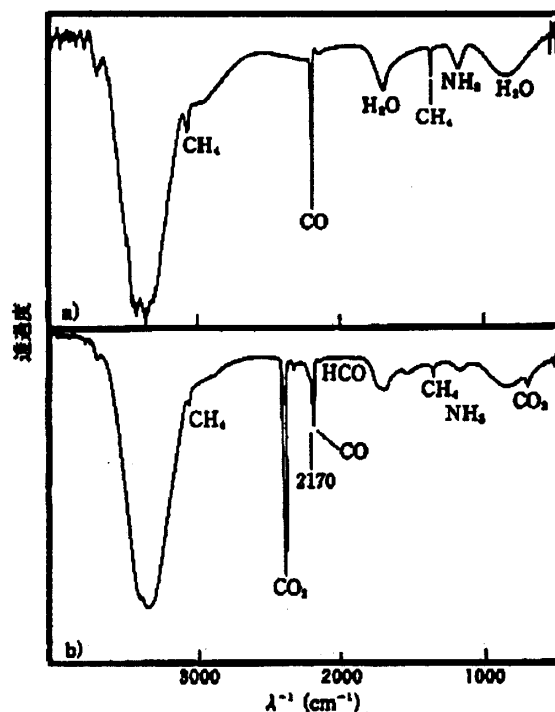


図4. 紫外線を $H_2O:CO:CH_4:NH_3=6:2:1:1$ のアモルファス氷に照射した時の赤外線吸収スペクトルの変化。(a)照射前。(b)照射後。

また、CO、CH₄やNH₃などのピークの強度が小さくなっていることもわかる。以上のことから、紫外線照射によるH₂O、CH₄、NH₃の分解により種々のイオン・ラジカルが形成されたこと、さらにそれらが複雑に結合して種々の分子やラジカルが形成されたことがわかる。

このようにして紫外線を照射した氷の温度を上昇させると、低温で凍結されていたイオン・ラジカルが動きやすくなり、種々の有機物が形成される。さらに温度を上げていくと170-200Kで氷は完全に蒸発してしまうが、室温になっても安定な黄色の有機物(イエロー・スタッフ)が残る。この過程は、分子雲内で氷微粒子どうしが衝突して氷が蒸発する場合、または分子雲内の氷微粒子が低密度雲へ移動して氷が蒸発する場合に対応している。

アモルファス氷に紫外線を照射して形成されたイエロー・スタッフの収量は紫外線照射量に比例し、氷の組成にはほとんど依存しないことがわかった(図5)。したがって、星間雲中で「氷の凝縮---光化学反応によるイオン・ラジカルの形成---氷の蒸発によるイエロー・スタッフの形成」という一連の過程でどのぐらいの量の有機物が形成されるかが定量的に議論できるようになった[2]。

2.3. イエロー・スタッフの性質

実験室で作ったイエロー・スタッフは微量であるが、最新の分析法によりいくつかの化学的性質が明らかになりつつある。

表2 氷とイエロースタッフの元素組成の比較

試料	氷の組成			イエロースタッフ			ヘリウムイオンを照射したイエロースタッフ		
	H ₂ O:CO:NH ₃ :CH ₄	N/C	O/C	N/C	O/C	ρ (g/cm ³)	N/C	O/C	ρ (g/cm ³)
IR2	31:37:17:15	0.3	1.3	0.2	0.2				
IR4	36:28:9:27	0.2	1.2	0.5	0.2	1.0 ± 0.4			
IR5	58:10:24:5	1.6	4.5	0.5	0.6				
UV3	8:80:5:7	0.1	1.0	<0.7	<0.3	1.7 ± 0.5	0.20	0.13	0.9 ± 0.4
UV5	47:29:9:15	0.2	1.7	<0.2	<0.2	1.6 ± 0.2			

はじめに、ラザフォード後方散乱スペクトル法で、C、N、Oを半定量的に分析した結果を示す[2](表2)。N/Cは氷とイエロー・スタッフであまり変化しないが、O/Cは氷が1-4なのに対して、イエロー・スタッフでは0.2-0.6へと変化する。すなわち、酸素原子の占める割合がもとの1/5になってしまう。

イエロー・スタッフのうちメタノール-水の混合溶液に溶けるものをガスクロマトグラフ-質量分析法で分析した[3]。現在までのところ表3に示す物質が確認されている。また、アミノ酸分析法で分析すると、グリシン、セリン、アラニンが同定されるが、グリシン以外は光化学反応生成物なのか、汚染によるものかは確認されていない。分子量の

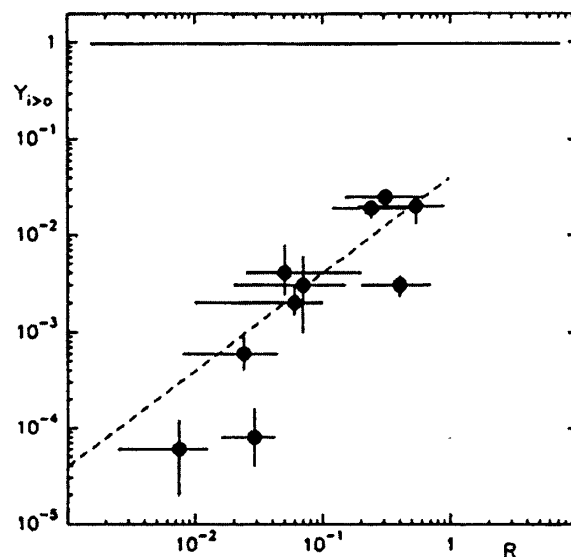


図5. イエロー・スタッフの収率(Y=イエロー・スタッフの量/出発物質の氷の量)の紫外線照射量(R=照射した光子の数/出発物質の氷の分子数)依存性。

大きいものはFAB-MS法で分析した。高分解能測定を行ったので元素組成の見当がつくが、大部分はCとHからなり、Oもわずかに含まれる。注目すべきは、Nがまったく含まれておらず、表3に示すような低分子量の化合物にわずかに含まれているだけである。

ここに示した分析例は氷の出発組成を限定した一例にすぎない。今後、氷の出発組成を変えた実験がさらに必要である。

3. 低密度雲での変成

分子雲で形成されたイエロー・スタッフは低密

表3. 暗黒星雲における光化学反応のシミュレーション実験の生成物

GC-MS 法			
化合物			相対量
グリセルアミド	HOCH ₂ CH(OH)CONH ₂		100
グリコール酸	HOCH ₂ COOH		56
グリセリン酸	HOCH ₂ CH(OH)COOH		55
尿素	NH ₂ CONH ₂		22
ヒドロキシアセトアミド	HOCH ₂ CONH ₂		16
グリセロール	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH		5
オキサミド	NH ₂ COCONH ₂		5
グリシン	NH ₂ CH ₂ COOH		<1
3-ヒドロキシプロピオン酸	HOCH ₂ CH ₂ COOH		<1
ホルムアミジン	HCNH(NH ₂)		<1
ヘキサメチレンテトラアミン	(CH ₂) ₆ N ₄		<1
ビューレット	NH ₂ CONHCONH ₂		<1
オキサミド酸	NH ₂ COCOOH		<1
エタノールアミン	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂		<1

アミノ酸分析法			
化合物			相対量
グリシン	CH ₂ (NH ₂)COOH		100
アラニン	CH ₃ CH(NH ₂)COOH		<5
セリン	HOCH ₂ CH(NH ₂)COOH		<5

FAB-MS 法			
測定質量数	可能な元素組成	理論質量数	相対量
219.1394	C ₁₄ H ₁₉ O ₂	219.138505	69
203.1429	C ₁₄ H ₁₉ O	203.143590	82
189.1285	C ₁₃ H ₁₇ O	189.127940	100
173.1326	C ₁₃ H ₁₇	173.133026	65
159.1181	C ₁₂ H ₁₅	159.117376	53
157.1006	C ₁₂ H ₁₃	157.101726	45

出発物質が、H₂O:CO:NH₂ = 5:5:1 のときの例で、氷の出発組成が変われば、生成物も変わりうることに注意されたい。

度雲でさらに紫外線や宇宙線の照射を受ける。次にこの過程のシミュレーション実験の結果[2]を紹介する。

図6にイエロー・スタッフと紫外線を照射したイエロー・スタッフの赤外線吸収スペクトルを示す。イエロー・スタッフに存在していた種々の官能基が紫外線照射によって大きく減少したことがわかる。ラザフォード後方散乱スペクトル法によると、O, Nが減少し、Cが主成分になっていることがわかる(表2)。密度もイエロー・スタッフ(1.4前後)より小さくなり1程度となった。3keVのHe⁺イオン(MeVのH⁺イオンと同じ阻止能を持つ)を照射した時にも同様な結果が得られた。

図7にイエロー・スタッフにHe⁺イオンを照射した時のラマンスペクトルの変化を示す。未照射のイエロー・スタッフは1000-4000cm⁻¹で強い蛍光を示すが、わずかのイオン照射により蛍光は弱くなってしまふ。さらに照射を続けると、D, Gバンドと呼ばれるピークが強くなってくる。これら

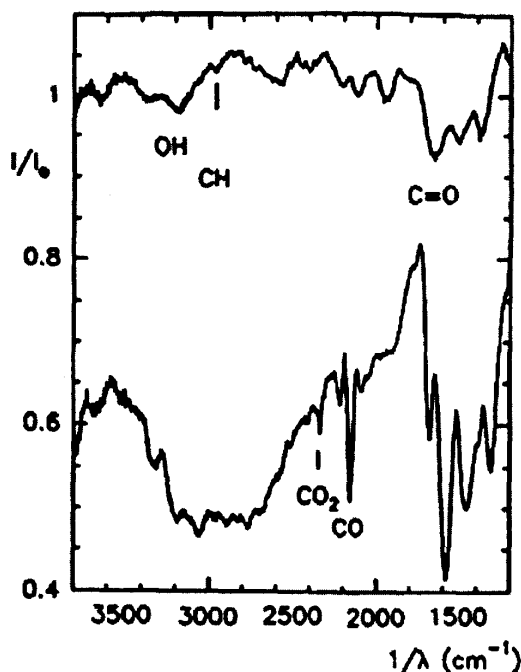


図6. できたてのイエロー・スタッフ(下)と紫外線を10²²eV/cm²照射したイエロー・スタッフ(上)の赤外線吸収スペクトル。

のピークは多環芳香族化合物の形成を示している。紫外線を照射したときにも同様な変化が観察された。これらの実験から、低密度雲ではイエロー・スタッフが炭素化、重合化すると結論される。

D, Gバンドの強度の解析から、低密度雲では紫外線あるいは宇宙線のどちらが変成作用の主役かがわかる。同一強度のD, Gバンドを生成するためには、紫外線照射のほうがHe⁺イオン照射に比べて10³倍の照射量(エネルギーに換算して)を必要とする。すなわち、He⁺イオンの方が効率的に炭素質物質を形成できるわけである。いっぽう、低密度雲での紫外線およびMeVのH⁺イオンの強度はそれぞれ10⁹, 10³ eV/cm²sのオーダーである。したがって、低密度雲では紫外線照射による炭素質物質の形成がH⁺イオン照射によるそれよりも

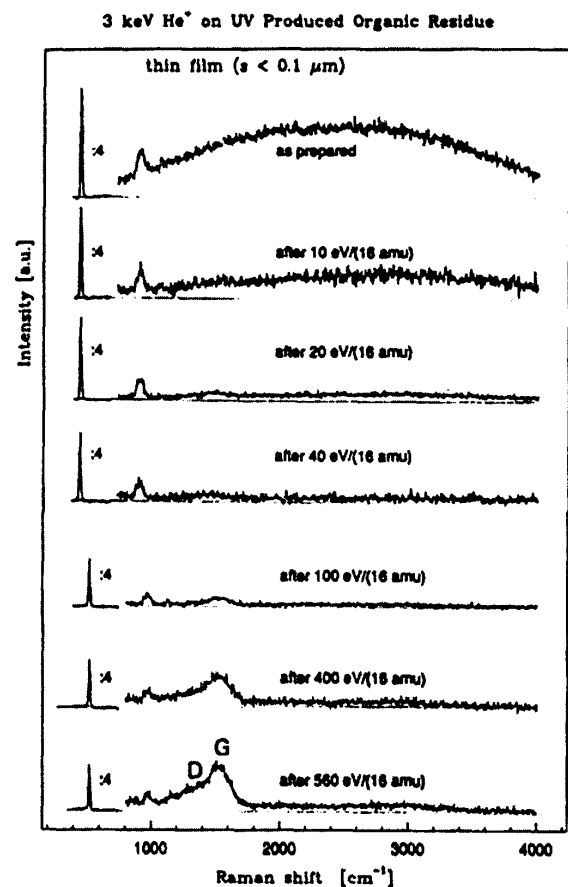


図7. イエロー・スタッフにHe⁺イオンを照射したときのラマンスペクトルの変化。左側の2つのピークは基板のSiからのもの。

10³倍も効果的に起こっていることになる。

4. 炭素質星間塵の起源

これまでは、炭素質星間塵は炭素星周辺星雲でのガスからの凝縮物であると考えられてきた(図1)。凝縮物としてはQCC, PAH, アモルファスC, C₆₀などの可能性が議論されている。ところで、炭素質星間塵は星間空間の広い領域に存在するにもかかわらず、その供給源である炭素星が非常に少ないという問題があった。しかしながら、この点に関する議論は行われてこなかった。

筆者たちは、炭素質星間塵は分子雲で形成されたイエロー・スタッフにさらに低密度雲で紫外線による変成を受けて形成された可能性(図1)を、シミュレーション実験をもとに提案した[2]。すでに3節で示したように、分子雲で形成されたイエロー・スタッフに紫外線照射により変成し、炭素質物質に変化することは明らかである。

分子雲-低密度雲における炭素質星間塵の生成率を推定すると $\Phi_m = 3 \times 10^{24}$ g/sとなる。いっぽう、炭素星の周りでの生成率は $\Phi_c = 1 \times 10^{23}$ g/sとなり、星間塵での生成率のほうが桁大きくなる。このことから、炭素質星間塵の起源としては、炭素星の寄与よりも星間塵の寄与のほうが重要であると結論される[2]。

また、分子雲に存在する星間塵は、ケイ酸塩鉱物を核とし、その周りを炭素質物質、未変成のイエロー・スタッフ、さらにアモルファス氷が取り囲み、それらが太陽系を作る原料となった。このような固体の有機物が存在するだろうというのは、室内実験からの想像にすぎなかった。しかし、1986年にハレー彗星の彗星塵の質量分析から、多数の有機元素組成を持つ塵(CHON粒子)が発見され、その存在は確かなものになった。したがって、

炭素質物質やイエロー・スタッフも太陽系の原料物質として重要な意味を持つてくる。炭素質隕石から取り出した炭素質物質の赤外線吸収スペクトルは、銀河中心のスペクトルとよく似ており[4]、双方の炭素質物質が星間塵起源であることと調和的である。

5. 光学活性の星間塵起源

生物有機化合物の光学活性の起源、すなわち、地球上の生命を構成している基本的分子はなぜ片手構造なのか(アミノ酸はL体であり、核酸を構成する糖はD体である)?という問題は、生命の起源、あるいは化学進化の研究においていまだに解明されていない大きな謎の一つである。Bonner [5]によると、これまでに提出されているどの説をとっても、原始地球上で光学活性の起源を説明するのは困難である。ところが、1, 2節で述べた様な立場からは、不自然な仮定を設けることなく、太陽系の進化の過程で必然的に起こりえたであろうことだけから、光学活性の起源が説明できる。

5.1. 中性子星からの円偏光

円偏光による不斉分解や不斉合成は、物理的的非対称力を利用する方法としては最も可能性が大きい。しかし、問題は原始地球上でそのような円偏光が存在しないことである。ところが、宇宙空間に目を転ずると、中性子星からはシンクロトロン放射光により強力な円偏光が放射されている(図8)。

2節ですでに述べたように、分子雲中で形成されたイエロー・スタッフ中には表3に示すように不斉炭素を持つグリセリン酸、グリセリン酸アミド、アラニン、セリンなどが含まれる。分子雲内でアモルファス氷に照射された紫外線は偏光していないので、分子雲で生成された有機物はD体とL体の量が等しいラセミ体である。これらの有機

星間塵に中性子星からの右まわりの円偏光が照射されれば、不斎分解がおり、L体がD体より多く残ることになる。

彗星はこのような微粒子を含み、しかも、形成以後高温になることはなかったので、彗星内部には過剰のL体が現在まで保存されていることになる。彗星が原始地球に衝突することにより、あるいは惑星間塵として原始地球にもたらされることにより、生命発生以前の原始地球に大量の過剰L体がもたらされた。したがって、原始地球上での光学活性の起源は考える必要がなく、光学活性の発展のみを議論すればよいことになる。

5.2. 検証実験

以上述べた仮説を検証するために、10Kでアミノ酸の一種であるトリプトファンのラセミ体に、波長254 nmの円偏光を照射する実験をおこなった[6]。その結果、50時間程度の円偏光の照射により

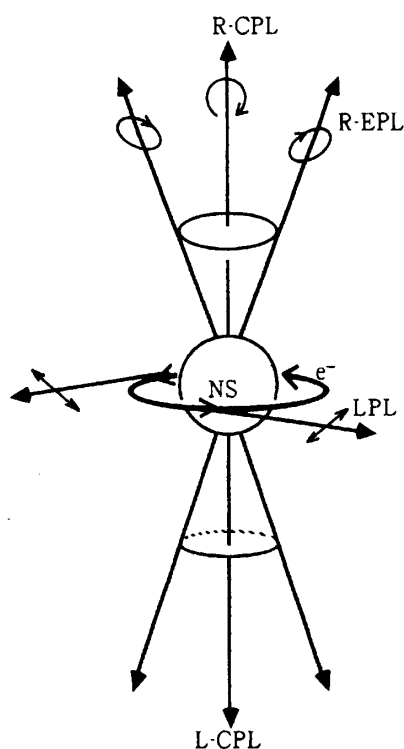


図8. 中性子星からのシンクロトロン放射光。北半球からは右まわりの楕円偏光(R-EPL)および円偏光(R-CPL)が、赤道からは直線偏光(LPL)が放射されている。

数%のDまたはL-トリプトファンの過剰が得られることがわかった。したがって、中性子星からの円偏光が有機質星間塵に低温で照射されれば片手構造の過剰ができることが明らかになった。

次に問題になるのは星間雲と中性子星の遭遇確率である。実験で照射した円偏光の強度、中性子星からの円偏光の強度の距離依存性、および中性子星の出現頻度などを考慮すると、星間雲のうちの1/1000個程度で中性子星からの十分な強度を持った円偏光の照射による有機質星間塵の不斎分解が起り、L体またはD体が過剰になっていると結論された[6]。

イエロー・スタッフの生成実験そのものは80年代前半からライデン大学のGreenbergの研究室を中心におこなわれてきた。しかし、イエロー・スタッフの低密度雲における変成実験は本稿で述べたように、ごく最近始められたばかりである。今後は、イエロー・スタッフおよび炭素質星間塵の原始太陽系星雲での変成作用の研究が重要になるであろう。

参考文献

- [1] Greenberg, J.M., 1989: Interstellar dust: an overview of physical and chemical evolution, in *Evolution of Interstellar Dust and Related Topics*, eds. Bonetti, A., Greenberg, J.M., and Aiello, S., p.7-52, North Holland, Amsterdam.
- [2] Jenniskens, P., Baratta, G.A., Kouchi, A., de Groot, M.S., Greenberg, J.M., and Strazzulla, G., 1993: Carbon dust formation on interstellar grains, *Astron. Astrophys.* 273, 583-600.
- [3] Mendoza-Gomez, C.X., 1992: Complex irradiation products in the interstellar medium, *Ph. D. Thesis*, University of Leiden.

- [4] Ehrenfreund, P., Robert, F., d'Hendecourt, L., and Behar, F., 1991: Comparison of interstellar and meteoritic organic matter, *Astron. Astrophys.* 252, 712-717.
- [5] Bonner, W.A., 1991: The origin and amplification of biomolecular chirality, *Origin Life Evolu. Biosphere*, 11, 59-111.
- [6] Greenberg, J.M., Kouchi, A., and Niessen, W., 1994: Interstellar dust, chirality, comets and the origin of life: life from dead stars? in prep.